(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2005 年8 月18 日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/076297 A1

(51) 国際特許分類7: H01G 9/04, 9/07

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019056

(22) 国際出願日: 2004年12月21日(21.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-028170 2004 年2 月4 日 (04.02.2004) JP 特願2004-289282 2004 年9 月30 日 (30.09.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機 株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 5708677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号Osaka (JP).

(72) 発明者; および

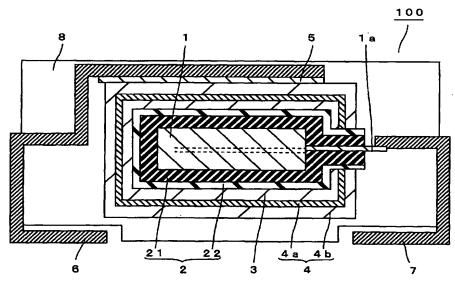
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 睦 (YANO,

Mutsumi) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 高谷和宏 (TAKATANI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5718977 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 木本衛 (KIMOTO, Mamoru) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通二丁目5番5号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 松川 克明 (MATSUKAWA, Katsuaki); 〒 5500003 大阪府大阪市西区京町堀1丁目3番3号肥 後橋パークビル松川特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

- (54) Title: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME
- (54) 発明の名称: 固体電解コンデンサ及びその製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] Disclosed is a solid electrolytic capacitor wherein leakage current is reduced. Also disclosed is a method for manufacturing such a solid electrolytic capacitor. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A solid electrolytic capacitor (100) comprises a positive electrode (1) composed of niobium or a niobium alloy, a dielectric layer (2) composed of a niobium oxide mainly containing niobium and oxygen and having a high insulating property, an electrolyte layer (3) and a negative electrode (4); and the dielectric layer (2), electrolyte layer (3) and negative electrode (4) are sequentially formed on the positive electrode (1). The dielectric layer (2) is composed of a first dielectric layer (21) which is formed on the positive electrode (1) and contains fluorine, and a second dielectric layer (22) which is formed on the first dielectric layer (21) and contains phosphorus or sulfur. In the first dielectric layer (21), the concentration of fluorine decreases from the positive electrode (1) side to the second dielectric layer (22) side.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

固体電解コンデンサ及びその製造方法 技術分野

- [0001] 本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に関するものである。 背景技術
- [0002] 近年、電子機器の小型化に伴って、小型で大容量のコンデンサの開発が要望されている。
- [0003] そして、このような大容量のコンデンサとして、高い絶縁性を有すると共に、従来の 固体電解コンデンサの材料である酸化タンタルに比べて誘電率が約1.8倍と大きい 非晶質の酸化ニオブを誘電体材料として用いた高容量の固体電解コンデンサが注 目されている。
- [0004] ここで、誘電体材料に酸化ニオブを用いた従来の固体電解コンデンサの場合、リフロー工程等における熱処理の影響を受けやすく、酸化タンタル等の他の誘電体材料を用いた固体電解コンデンサに比べて、静電容量の安定性が悪くなるという問題があった。
- [0005] このため、誘電体層を構成する酸化ニオブ中にニオブ窒化物の領域を形成した固体電解コンデンサが提案されている(例えば、特開平11-329902号公報参照)。
- [0006] しかし、上記のようにニオブ窒化物の領域が形成された酸化ニオブを誘電体層として用いた固体電解コンデンサにおいても、リフロー工程等における熱処理によって、非晶質の酸化ニオブの一部が結晶化するという現象が生じた。この結果、誘電体層中に絶縁性の低い酸化ニオブの結晶が含まれるようになり、誘電体層の絶縁性が低下するという問題があった。
- [0007] さらに、酸化ニオブは非晶質から結晶に状態が変化するのに伴って体積変化が生じるため、酸化ニオブの結晶化によって誘電体層にひび割れが発生しやすくなる。この結果、陽極と誘電体層の表面に形成される陰極とが短絡しやすくなるという問題があった。
- [0008] また、上記のようにニオブ窒化物の領域が形成された酸化ニオブを誘電体層に用

いた固体電解コンデンサにおいても、誘電体層中における酸素の拡散を十分に抑制できず、誘電体層の厚みが減少しやすいという問題があった。

[0009] これらの結果、従来の固体電解コンデンサにおいては、陽極と陰極との間の漏れ電 流を十分に低減することができないという問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、誘電体層に酸化ニオブを用いた固体電解コンデンサにおける上記のような様々な問題を解決することを課題とするものである。
- [0011] すなわち、本発明の目的は、誘電体層に酸化ニオブを用いた固体電解コンデンサ において、漏れ電流の発生が少ない固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供 することである。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記のような課題を解決するため、この発明における固体電解コンデンサにおいては、ニオブ又はニオブ合金からなる陽極と、上記の陽極上に形成され、ニオブと酸素とを含み、ニオブと酸素との何れかを主成分とする第1誘電体層と、上記の第1誘電体層上に形成され、ニオブと酸素とに加えてリン又はイオウを含む第2誘電体層と、上記の第2誘電体層上に形成される陰極とを備えている。ここで、上記のニオブと酸素とは酸化ニオブを形成する。このため、上記の第1誘電体層はニオブと酸素との何れかを主成分とする酸化ニオブで構成されており、また第2誘電体層はリン又はイオウを含む酸化ニオブで構成されている。
- [0013] ここで、この発明の固体電解コンデンサにおいては、上記のように酸化ニオブで構成される誘電体層のうち、陰極側に位置する表面側の第2誘電体層にリン又はイオウを含有させているため、このリン又はイオウにより、第2誘電体層における酸化ニオブが結晶化しにくくなる。
- [0014] このため、リフロー工程等の熱処理を行っても、陰極側に位置する表面側の第2誘電体層において絶縁性の低い結晶性の酸化ニオブが生じるのが抑制され、誘電体層の表面側において絶縁性が低下するのが抑制されると共に、酸化ニオブの結晶化に伴う体積変化も抑制されて、誘電体層の表面にひび割れが発生するのも防止さ

れるようになる。すなわち、上記の第2誘電体層は、誘電体層の表面保護層として機能する。そして、上記のように誘電体層の表面におけるひび割れが抑制される結果、 誘電体層の内部に至るひび割れも発生しにくくなり、陽極と陰極とが短絡するのも抑制されるようになる。

- [0015] この結果、この発明における固体電解コンデンサにおいては、誘電体層の絶縁性 が低下するのが抑制されると共に、誘電体層にひび割れが発生するのも抑制され、 漏れ電流の発生が大きく低減されるようになる。
- [0016] また、この発明の固体電解コンデンサにおいて、上記の第1誘電体層にフッ素を含有させることが好ましい。このように第1誘電体層にフッ素を含有させると、上記のリンスはイオウの場合と同様に、酸化ニオブが結晶化するのが抑制されて、固体電解コンデンサにおける漏れ電流がさらに低減されるようになる。
- [0017] また、上記のように第1誘電体層にフッ素を含有させるにあたっては、第1誘電体層中におけるフッ素の濃度を、陰極側から陽極側に向かって増加させることが好ましい。このようにすると、第1誘電体層中の陽極側におけるフッ素濃度が大きくなるので、この第1誘電体層の陽極側の部分にフッ化ニオブを含む領域が形成されやすくなる。そして、このようにフッ化ニオブを含む酸化ニオブの領域においては酸素が拡散しにくくなるので、誘電体層と陽極との界面にフッ化ニオブを含む領域が形成されると、誘電体層から陽極に酸素が拡散するのが抑制される。この結果、誘電体層から酸素が減少して誘電体層の厚みが減少するのが防止され、これにより誘電体層の絶縁性が低下するのが抑制されるようになる。
- [0018] また、この発明における固体電解コンデンサの製造方法においては、ニオブ又はニオブ合金からなる陽極を第1水溶液中で陽極酸化させて、ニオブと酸素との何れかを主成分とする第1誘電体層を形成する工程と、第1誘電体層が形成された陽極をリン酸イオン又は硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させて、第1誘電体層の上にニオブと酸素とに加えてリン又はイオウを含む第2誘電体層を形成する工程と、上記の第2誘電体層の上に陰極を形成する工程とを備えている。
- [0019] そして、この発明における固体電解コンデンサの製造方法においては、第1誘電体 層が形成された陽極をリン酸イオン又は硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化

させて、陰極が形成される表面側に位置する第2誘電体層中にリン又はイオウを含有させるようにしたため、上記のようにリン又はイオウによって第2誘電体層における酸化ニオブが結晶化しにくくなり、誘電体層の表面側において絶縁性が低下するのが抑制されると共に、誘電体層の表面にひび割れが発生するのも防止され、陽極と陰極とが短絡するのも抑制されるようになる。

- [0020] この結果、この発明における固体電解コンデンサの製造方法によると、誘電体層の 絶縁性が低下するのが抑制されると共に、誘電体層にひび割れが発生するのも抑制 されて、漏れ電流の発生の少ない固体電解コンデンサを容易に製造できるようになる
- [0021] また、上記の固体電解コンデンサの製造方法において、上記の第1水溶液として、フッ素イオンを含む水溶液を用いることが好ましい。そして、このようにフッ素イオンを含む第1水溶液中でニオブ又はニオブ合金からなる陽極を陽極酸化させると、上記の第1誘電体層にフッ素が含有されるようになる。この結果、前記のようにフッ素によって第1誘電体層における酸化ニオブが結晶化するのが抑制され、固体電解コンデンサにおける漏れ電流がさらに低減されるようになる。
- [0022] また、上記のようにフッ素イオンを含む第1水溶液中でニオブ又はニオブ合金からなる陽極を陽極酸化させると、形成された第1誘電体層中におけるフッ素濃度が陽極側において高くなり、前記のように第1誘電体層の陽極側の部分にフッ化ニオブを含む領域が形成されて、誘電体層から陽極に酸素が拡散するのが抑制されるようになる。この結果、誘電体層の酸素が減少して、誘電体層の厚みが減少するのが防止され、誘電体層の絶縁性が低下するのが抑制されて、漏れ電流がさらに低減されるようになる。
- [0023] さらに、フッ素イオンを含む第1水溶液中でニオブ又はニオブ合金からなる陽極を 陽極酸化させると、このフッ素イオンがニオブ又はニオブ合金からなる陽極の表面を 溶解して、この陽極の表面に凹凸が形成されるようになり、これによって陽極の表面 積が増大する。ここで、コンデンサの静電容量Cは、陽極の表面積に比例し、さらに、 高周波領域における等価直列抵抗(ESR)は、周波数をfとした場合、1/(2πfC)¹/2に比例する。このため、上記のように陽極の表面積が増大すると、静電容量が増大

すると共に、高周波領域におけるESRも低減されるようになる。 発明を実施するための最良の形態

- [0024] 以下、本発明の実施形態に係る固体電解コンデンサ及びその製造方法を添付図面に基づいて具体的に説明する。なお、本発明の固体電解コンデンサ及びその製造方法は、下記の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。
- [0025] 図1は本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサの断面構造図である。
- [0026] この実施形態における固体電解コンデンサ100においては、図1に示すように、ニオブ粒子を真空中で焼結成形した多孔質焼結体からなる陽極1の周囲を覆うように、陽極1の表面に絶縁性の高い酸化ニオブからなる誘電体層2が形成されている。
- [0027] ここで、上記の誘電体層2は、陽極1の周囲を覆うように陽極1の上に形成された第 1誘電体層21と、この第1誘電体層21の周囲を覆うように第1誘電体層21の上に形成された第2誘電体層22とで構成されている。
- [0028] そして、上記の第1誘電体層21はフッ素を含んでおり、陽極1側から第2誘電体層2 2側に向かってフッ素濃度が減少している。また、上記の第2誘電体層22はリン又は イオウを含んでいる。
- [0029] また、上記の誘電体層2上には、誘電体層2の周囲を覆うように電解質層3が形成されている。ここで、この電解質層3には、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子や二酸化マンガン等の材料が用いられている。
- [0030] また、上記の電解質層3上には、電解質層3の周囲を覆うように陰極4が形成されている。ここで、上記の陰極4は、電解質層3の周囲を覆うように形成された第1導電層4aと、第1導電層4aの周囲を覆うように形成された第2導電層4bとで構成されている。そして、上記の第1導電層4aにはカーボンペースト等が用いられ、第2導電層4bには銀粒子、保護コロイド及び有機溶媒からなる銀ペースト等が用いられる。なお、保護コロイドとは、疎水コロイドの電解質に対する安定性を増すために加える親水コロイドをいう(岩波 理化学辞典 第5版、p1300)。
- [0031] また、上記の陰極4の一つの面(図に示す例では上面)に導電性接着剤層5が形成され、さらにこの導電性接着剤層5を介して上記の陰極4に陰極端子6が接続されて

いる。

- [0032] 一方、陽極1には陽極リード1aの一部が埋め込まれており、上記の誘電体層2を通して突出された陽極リード1aの一端部に陽極端子7が溶接により接続されている。
- [0033] さらに、上記の陰極端子6及び陽極端子7の端部を外部に引き出すようにして、周囲にモールド外装樹脂8が設けられている。
- [0034] 次に、図1に示す上記の固体電解コンデンサ100を製造する方法について説明する。
- [0035] まず、所定の形状に成形したニオブ粉末中に陽極リード1aの一部を埋め込むようにし、この状態で上記のニオブ粉末を焼結させて、陽極リード1aの一部が埋め込まれたニオブの多孔質焼結体からなる陽極1を形成する。この場合、上記の多孔質焼結体においてはニオブ粒子相互が溶着している。
- [0036] そして、上記の陽極1をフッ化アンモニウム水溶液等のフッ素イオンを含む第1水溶液中で陽極酸化させる。これにより、上記の陽極1の周囲を覆うようにして、フッ素を含有する酸化ニオブからなる第1誘電体層21が形成される。このとき、上記の第1誘電体層21におけるフッ素濃度は、陽極1側から第1誘電体層1の表面側(第2誘電体層22側)に向かって減少している。
- [0037] 次いで、上記のように第1誘電体層21が形成された陽極1をリン酸水溶液等のリン酸イオン又は硫酸水溶液等の硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させる。これにより、上記の第1誘電体層21の周囲を覆うようにして、リン又はイオウを含む酸化ニオブからなる第2誘電体層22が形成される。この結果、上記の陽極1の表面に、第1誘電体層21と第2誘電体層22とが順番に積層された絶縁性の高い酸化ニオブを主体とする誘電体層2が形成される。
- [0038] 次に、上記の誘電体層2の周囲を覆うように、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子或いは二酸化マンガン等で構成された電解質層3を形成する。ここで、導電性高分子からなる電解質層3を形成するにあたっては各種重合法を用いることができ、また二酸化マンガンからなる電解質層3を形成するにあたっては熱分解法を用いることができる。そして、上記のようにして電解質層3を形成すると、陽極1の多孔質焼結体の表面における誘電体層2の隙間を埋めるようにして、電解質層3が誘電

体層2の表面に形成される。

- [0039] その後、上記の電解質層3の上にカーボンペースト等を塗布し、これを所定の温度で乾燥させて、電解質層3の周囲を覆うようにして第1導電層4aを形成し、さらに、この第1導電層4aの上に銀ペースト等を塗布し、これを所定の温度で乾燥させて、第1導電層4aの周囲を覆うようにして第2導電層4bを形成し、上記の第1導電層4aと第2導電層4bとからなる陰極4を形成する。
- [0040] 次に、陰極端子6の上に導電性接着剤を塗布し、この導電性接着剤を介して、上 記の陰極4と陰極端子6とを接触させ、この状態で導電性接着剤を乾燥させて、導電 性接着剤層5を形成すると共に、この導電性接着剤層5により陰極4と陰極端子6とを 接続させる。
- [0041] また、上記の誘電体層2、電解質層3及び陰極4から突出した陽極リード1a上に陽極端子7を溶接により接続させる。
- [0042] その後は、陰極端子6及び陽極端子7の端部が外部に引き出されるようにして、陰極4、陰極端子6及び陽極端子7の周囲にモールド外装樹脂8を形成して、上記の固体電解コンデンサ100を作製する。
- [0043] ここで、上記の実施形態における固体電解コンデンサ100においては、電解質層3 及び陰極4が形成される側の誘電体層2の表面側に、リン又はイオウを含む酸化ニオ ブからなる第2誘電体層22が形成されているので、リフロー工程等の熱処理を行って も、この第2誘電体層22中に絶縁性の低い結晶性の酸化ニオブが生じるのが抑制さ れる。この結果、誘電体層2の表面側における第2誘電体層22の絶縁性が低下する のが防止される。
- [0044] また、このように第2誘電体層22中における酸化ニオブが結晶化するのが抑制されるため、第2誘電体層22にひび割れが発生するのも防止される。この結果、誘電体層2の内部に至るひび割れも発生しにくくなり、陽極1と陰極4とが短絡するのも抑制される。
- [0045] 従って、この実施形態によると、誘電体層2の絶縁性が低下するのが抑制され、漏れ電流の発生の少ない固体電解コンデンサ100を得ることができる。
- [0046] また、上記の実施形態における固体電解コンデンサ100においては、上記の第1

誘電体層21に、酸化ニオブの結晶化を抑制するフッ素が含有されているため、漏れ 電流の発生をさらに低減させることができる。

- [0047] また、上記の第1誘電体層21中におけるフッ素濃度が陰極4側から陽極1側に向かって増加しているので、第1誘電体層21における陽極1側のフッ素濃度が大きくなる。これにより、第1誘電体層21と陽極1との界面にフッ化ニオブを含む領域が形成されやすくなる。ここで、このように第1誘電体層21と陽極1との界面に形成されるフッ化ニオブを含む領域は、第1誘電体層21から陽極1に酸素が拡散するのを抑制する機能を有しているため、誘電体層2における酸素が減少するのが抑制される。この結果、誘電体層2の厚みが減少するのが抑制されて、誘電体層2の絶縁性が低下するのが抑制され、漏れ電流の発生を低減することができる。
- [0048] また、上記の実施形態においては、上記のように第1誘電体層21が形成された陽極1をリン酸イオン又は硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させるようにしたため、誘電体層2を構成する酸化ニオブからなる第1誘電体層21及び第2誘電体層22において、電解質層3及び陰極4が形成される表面側に位置する第2誘電体層2中にリン又はイオウを含有させることができる。
- [0049] そして、このように誘電体層2の表面側に位置する第2誘電体層22にリン又はイオウが含有されて、第2誘電体層22における酸化ニオブが結晶化しにくくなり、誘電体層2の表面において絶縁性が低下するのが抑制される。
- [0050] また、上記のように誘電体層2の表面における酸化ニオブが結晶化するのが抑制されるため、誘電体層2の表面にひび割れが発生するのも防止される。このため、誘電体層2の内部に至るひび割れも発生しにくくなり、陽極1と陰極4とが短絡するのが抑制される。
- [0051] そして、上記のように誘電体層2の絶縁性が低下するのが抑制されると共に、誘電体層2にひび割れが発生するのも抑制され、漏れ電流の発生の少ない固体電解コンデンサ100が得られるようになる。
- [0052] また、上記の実施形態においては、第1誘電体層21を形成するにあたり、上記のようにフッ素イオンを含む第1水溶液中において、ニオブからなる陽極1を陽極酸化させているため、この第1誘電体層21中にフッ素を容易に含有させることができる。そし

て、このように含有されたフッ素によって上記の第1誘電体層21中の酸化ニオブが結晶化するのが抑制されるようになる。

- [0053] また、上記のようにして第1誘電体層21を形成すると、第1誘電体層21に含有されるフッ素濃度が陰極4側から陽極1側に向かって増加するようになり、第1誘電体層21の陽極1側のフッ素濃度を大きくすることができる。これにより、誘電体層2と陽極1との界面に、誘電体層2から陽極1に酸素が拡散するのを抑制する機能を持つフッ化ニオブを含む領域が容易に形成されるようになる。このため、誘電体層2から酸素が減少するのが抑制されて、誘電体層2の厚みが減少するのが防止され、漏れ電流が抑制されるようになる。
- [0054] さらに、上記のようにニオブからなる陽極1を、フッ素イオンを含む第1水溶液中において陽極酸化させると、このフッ素イオンによりニオブからなる陽極1の表面が溶解されて凹凸形状を有するようになる。この結果、陽極1の表面積が増大して、固体電解コンデンサ100の静電容量を増加させることができると共に、高周波領域における等価直列抵抗(ESR)を小さくすることができる。
- [0055] また、上記の実施形態においては、陽極1が多孔質焼結体で構成されているので、大きな表面積を有し、大容量化が可能となる。なお、この実施形態では、陽極1として多孔質焼結体を用いたが、本発明において用いる陽極はこれに限定されるものではなく、例えば、ニオブからなる金属箔を用いてもよい。また、陽極1の材料としては、上記のようなニオブ単体だけでなく、例えば、タングステン、バナジウム、亜鉛、アルミニウム、モリブデン、ハフニウム及びジルコニウム等の元素を含むニオブ合金を用いることも可能である。
- [0056] また、上記の実施形態においては、誘電体層2と陰極4との間に電解質層3を形成しているが、本発明の固体電解コンデンサは上記のようなものに限定されず、誘電体層2の上に直接陰極4を形成して、電解質層3を設けないようにすることも可能である

実施例

[0057] 次に、この発明の具体的な実施例に係る固体電解コンデンサについて説明すると 共に、比較例を挙げ、この発明の実施例に係る固体電解コンデンサにおいては、漏 れ電流が大きく低減されることを明らかにする。

[0058] (実施例1)

図2は、実施例1の固体電解コンデンサの構造及び評価方法を示す図であり、実施例1では下記に示す方法で固体電解コンデンサAを作製した。

- [0059] この実施例1においては、陽極1として、陽極リード1aの一部を埋め込むようにして 形成された高さ約2.8mm、幅約3.3mm、奥行き約1.7mmになったニオブの多孔 質焼結体を用いた。
- [0060] そして、約60℃に維持させた約0.5重量%のフッ化アンモニウム水溶液(フッ素イオン濃度:約0.05重量%)中において、上記の陽極1を約10Vの定電圧で約10時間陽極酸化し、この陽極1の周囲を覆うようにして第1誘電体層21を形成した。なお、上記のフッ化アンモニウム水溶液は、フッ素イオンを含む第1水溶液の一例である。
- [0061] 次に、上記のように第1誘電体層21を形成した陽極1を、約60℃に維持させた約0
 .5重量%のリン酸水溶液中において、約10Vの定電圧で約2時間陽極酸化し、上記の第1誘電体層21の周囲を覆うようにして第2誘電体層22を形成した。なお、上記のリン酸水溶液は、リン酸イオンを含む第2水溶液の一例である。
- [0062] これにより、陽極1の周囲を覆うようにして、第1誘電体層21と第2誘電体層22とからなる誘電体層2を形成した。
- [0063] 次に、上記の誘電体層2の周囲を覆うようにして、ポリピロールからなる電解質層3 を重合法によって形成した。
- [0064] 次いで、上記の電解質層3の周囲を覆うようにカーボンペーストを塗布し、これを乾燥させて第1導電層4aを形成し、さらにこの第1導電層4aの周囲を覆うように銀ペーストを塗布し、これを乾燥させて第2導電層4bを形成し、電解質層3の上に第1導電層4aと第2導電層4bとからなる陰極4を形成して、この実施例1の固体電解コンデンサAを作製した。

[0065] (比較例1)

比較例1においては、上記の実施例1における第2誘電体層22を形成する工程を 省略し、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして固体電解コンデンサX1を 作製した。すなわち、この比較例1の固体電解コンデンサX1においては、誘電体層 が第1誘電体層だけで構成されている。

[0066] (比較例2)

比較例2においては、上記の実施例1における第1誘電体層21を形成する工程を 省略すると共に、第2誘電体層22を形成する工程において、陽極酸化の時間を約1 0時間とし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして固体電解コンデンサX 2を作製した。すなわち、この比較例2の固体電解コンデンサX2においては、誘電体 層が第2誘電体層だけで構成されている。

[0067] (比較例3)

比較例3においては、上記の比較例1と同様に実施例1における第2誘電体層22を形成する工程を省略すると共に、上記の実施例1における第1誘電体層21を形成する工程において、第1水溶液として用いた上記の約0.5重量%のフッ化アンモニウム水溶液に代えて、約0.5重量%の塩酸を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして固体電解コンデンサX3を作製した。なお、比較例3の固体電解コンデンサX3においては、誘電体層が第1誘電体層だけで構成されていると共に、この誘電体層にフッ素が含有されていない。

[0068] (比較例4)

比較例4においては、上記の比較例2と同様に実施例1における第1誘電体層21を 形成する工程を省略する一方、実施例1で用いた陽極1を約300Torr(約4×10⁻⁴P a)の窒素雰囲気中において、約600℃で約5分間熱処理し、それ以外は、上記の比 較例2の場合と同様にして固体電解コンデンサX4を作製した。

- [0069] ここで、上記のようにニオブからなる陽極に対して、上記の窒素雰囲気中における 熱処理を行うと、この陽極上にニオブ窒化物の層が形成されるようになる。
- [0070] そして、このようにニオブ窒化物の層が形成された陽極に対して、上記の実施例1 の場合と同様にして第2誘電体層を形成すると、陽極の上に、ニオブ窒化物領域を 有する酸化ニオブからなる誘電体層が形成されるようになる。
- [0071] なお、この比較例4の固体電解コンデンサX4は、前記の特開平11-329902号公 報に示された固体電解コンデンサに相当するものである。
- [0072] ここで、上記の実施例1の固体電解コンデンサAにおいて、上記のように陽極1の周

囲を覆うようにして、第1誘電体層21と第2誘電体層22とからなる誘電体層2を形成した段階で、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)による測定を行い、その結果を図3に示した。なお、図3において、縦軸は陽極1及び誘電体層2における元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。このスパッタ時間は、固体電解コンデンサの厚み方向の位置に対応し、スパッタ時間1分当りのスパッタ深さは約10nmである。

- [0073] 図3に示すように、実施例1の固体電解コンデンサAの誘電体層2は、ニオブ(Nb) 及び酸素(O)を主成分とする酸化ニオブからなる。すなわち、誘電体層2は、ニオブ (Nb)と酸素(O)とを含有すると共に、ニオブ(Nb)又は酸素(O)のいずれか一方の 元素を主成分とする酸化ニオブからなっている。
- [0074] また、この誘電体層2には、表面(陽極とは反対側の面)から順に3つの領域(i)、(ii)及び(iii)が存在している。
- [0075] ここで、電解質層3が形成される誘電体層2の表面側の領域(i)は、約1nmの厚みを有し、ニオブ及び酸素を含有し、酸素を主成分とする酸化ニオブで構成されている。また、この領域(i)には、リン(P)が最大約2.5原子%含まれている一方、フッ素(F)は約0.5原子%以下となっている。この結果、この領域(i)は、上記の第2誘電体層22であると考えられる。また、この領域(i)においては、リン(P)の濃度が表面側で高くなっており、陽極1側に向かって減少している。
- [0076] また、この領域(i)の内側(陽極1側)における領域(ii)は、約15nmの厚みを有し、 ニオブ及び酸素を含有し、酸素を主成分とする酸化ニオブで構成されている。また、 この領域(ii)のさらに内側における領域(iii)は、約11nmの厚みを有し、ニオブ及び 酸素を含有し、ニオブを主成分とする酸化ニオブで構成されている。
- [0077] そして、上記の領域(ii)及び(iii)の何れにもフッ素(F)が含まれている一方、リン(P)は含まれていない。このため、上記の領域(ii)及び(iii)は、上記の第1誘電体層21であると考えられる。また、上記の領域(ii)においては、フッ素(F)が深さ方向にほぼ一定の約0.5原子%の濃度で含まれている。一方、領域(iii)においては、領域(ii)側から陽極1側に向かってフッ素の濃度が増加している。このように、領域(ii)及び(iii)からなる第1誘電体層21全体としては、フッ素の濃度が、領域(i)側から陽極1側に

向かって増加している。また、領域(iii)中には、最大で約1.8原子%のフッ素が含まれていることから、領域(iii)中には、フッ化ニオブが含まれていると考えられる。なお、陽極1の内部のフッ素(F)は、領域(ii)及び(iii)からなる第1誘電体層21から拡散したものと考えられる。

- [0078] また、上記の実施例1の固体電解コンデンサAにおいて、上記のように陽極1の周囲を覆うようにして、第1誘電体層21と第2誘電体層22とからなる誘電体層2を形成した段階における表面のSEM写真を図4に、また上記の比較例4の固体電解コンデンサX4において、陽極の上にニオブ窒化物領域を有する酸化ニオブからなる誘電体層を形成した段階における表面のSEM写真を図5に示した。
- [0079] この結果、実施例1の固体電解コンデンサAにおいては、図4に示すように、誘電体層2の表面に凹凸形状が生じていた。これに対して、比較例2の固体電解コンデンサX2においては、図5に示すように、誘電体層の表面は比較的平滑であった。これは、実施例1の固体電解コンデンサAにおいては、第1誘電体層21を形成する工程において、フッ化アンモニウム水溶液を用いたため、このフッ化アンモニウム水溶液中におけるフッ素イオンによりニオブからなる陽極1の表面が溶解し、凹凸形状が生じたものと考えられる。
- [0080] 次に、上記のように作製した実施例1の固体電解コンデンサA及び比較例1〜4の 固体電解コンデンサX1〜X4の熱処理後における漏れ電流及び高周波領域におけ る等価直列抵抗(ESR)を測定した。
- [0081] ここで、熱処理後における漏れ電流を測定するにあたっては、実施例1の固体電解コンデンサA及び比較例1〜4の固体電解コンデンサX1〜X4をそれぞれ約250℃に設定した乾燥炉内において空気中で約10分間熱処理した。なお、乾燥炉の設定温度は、乾燥炉内に設けたサンプル保持治具の付近に設置した熱電対により測定した温度である。
- [0082] 次いで、このように熱処理した各固体電解コンデンサA, X1~X4について、図6に示すように、陽極1における陽極リード1aと陰極3との間に約5Vの定電圧を印加して、約20秒後の漏れ電流を測定した。さらに、陽極リード1aと陰極3との間において、約100kHzの周波数における等価直列抵抗(ESR)をLCRメータにより測定した。

[0083] そして、実施例1の固体電解コンデンサAの測定結果を100とした数値で、各固体 電解コンデンサにおける漏れ電流及びESRの結果を下記の表1に示した。

[0084] [表1]

	漏れ電流	ESR
固体電解コンデンサA	100	100
固体電解コンデンサ×1	500	100
固体電解コンデンサX2	1000	200
固体電解コンデンサ×3	2000	200
固体電解コンデンサX4	980	200

[0085] 表1に示すように、比較例1の固体電解コンデンサX1においては、実施例1の固体電解コンデンサAの約5倍の漏れ電流が生じていた。また、比較例2の固体電解コンデンサX2においては、実施例1の固体電解コンデンサAの約10倍の漏れ電流が生じていた。また、比較例3の固体電解コンデンサX3においては、実施例1の固体電解コンデンサAの約20倍の漏れ電流が生じていた。また、比較例4の固体電解コンデンサX4においては、実施例1の固体電解コンデンサAの約9.8倍の漏れ電流が生じていた。これらの結果より、実施例1の固体電解コンデンサAにおいては、比較例1~4の固体電解コンデンサX1~X4と比べて、漏れ電流が大きく低減されることが分かった。

[0086] また、フッ化アンモニウム水溶液を用いた陽極酸化による誘電体層が形成されている実施例1の固体電解コンデンサA及び比較例1の固体電解コンデンサX1においては、フッ化アンモニウム水溶液を用いた陽極酸化による誘電体層が形成されていない比較例2〜4の固体電解コンデンサX2〜X4よりもESRが小さくなることが分かった

[0087] (実施例2)

実施例2では、第1誘電体層を形成する際に用いる第1水溶液と漏れ電流との関係 を調べた。

[0088] この実施例2においては、上記の実施例1における第1誘電体層21を形成する工程において、第1水溶液として用いた上記の約0.5重量%のフッ化アンモニウム水

溶液に代えて、約0.16重量%のフッ化カリウム水溶液と、約0.11重量%のフッ化ナトリウム水溶液と、約0.05重量%のフッ酸水溶液とからなる3種類の第1水溶液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、3種類の固体電解コンデンサB1〜B3を作製した。なお、上記の何れの水溶液においても、フッ素イオン濃度は約0.05重量%である。また、上記のフッ化カリウム水溶液、フッ化ナトリウム水溶液及びフッ酸水溶液は、フッ素イオンを含む第1水溶液の例である。

- [0089] ここで、上記の固体電解コンデンサB1〜B3について、上記の実施例1の場合と同様にして、ESCAによる測定を行った結果、何れの固体電解コンデンサB1〜B3においても、陽極1上に、フッ素を含む第1誘電体層21とリンを含む第2誘電体層22との順で積層された誘電体層2が形成されていた。
- [0090] また、上記の固体電解コンデンサB1〜B3についても、上記の実施例1の場合と同様にして、熱処理後における漏れ電流を測定した。そして、上記の実施例1の固体電解コンデンサAの測定結果を100とした数値で、各固体電解コンデンサB1〜B3における漏れ電流の結果を下記の表2に示した。

[0091] [表2]

	漏れ電流
固体電解コンデンサB1	103
固体電解コンデンサB2	103
固体電解コンデンサB3	105
固体電解コンデンサA	100

- [0092] 表2に示すように、実施例2において作製した各固体電解コンデンサB1〜B3においても、上記の実施例1の固体電解コンデンサAと同様に、上記の比較例1〜4の固体電解コンデンサX1〜X4に比べて、漏れ電流が大きく低減されていた。
- [0093] この結果、第1誘電体層21を形成するにあたり、第1水溶液として、フッ化アンモニウム水溶液に代えて、フッ化カリウム水溶液、フッ化ナトリウム水溶液及びフッ酸水溶液を用いても同様の結果が得られることが分かった。また、その他のフッ素イオンを含む水溶液であっても同様の結果が得られると考えられる。なお、上記の固体電解コン

デンサA, B1〜B3を比較した場合、第1水溶液にフッ化アンモニウム水溶液を用いた実施例1の固体電解コンデンサAにおいて、漏れ電流が最も低くなっていた。

[0094] (実施例3)

実施例3においては、上記の実施例1におけるニオブの多孔質焼結体からなる陽極1に代えて、ニオブとアルミニウムとを約99:1の重量比で混合して焼結させたニオブ合金の多孔質焼結体からなる陽極を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、固体電解コンデンサCを作製した。

[0095] ここで、上記の固体電解コンデンサCについて、上記の実施例1の場合と同様にして、ESCAによる測定を行った結果、上記の陽極1上に、フッ素を含む第1誘電体層21とリンを含む第2誘電体層22との順で積層された誘電体層2が形成されていた。

[0096] また、上記の固体電解コンデンサCについても、上記の実施例1の場合と同様にして、熱処理後における漏れ電流を測定した。そして、上記の実施例1の固体電解コンデンサAの測定結果を100とした数値で、固体電解コンデンサCにおける漏れ電流の結果を下記の表3に示した。

[0097] [表3]

	漏れ電流
固体電解コンデンサC	9 7
固体電解コンデンサA	100

[0098] 表3に示すように、陽極1にニオブ合金の多孔質焼結体を用いた実施例3の固体電解コンデンサCにおいても、上記の実施例1の固体電解コンデンサAと同様に、上記の比較例1〜4の固体電解コンデンサX1〜X4と比べて、漏れ電流が大きく低減されていた。この結果、陽極の材料としては、ニオブ単体の他にニオブ合金を用いることができることが分かった。

[0099] (実施例4)

実施例4においては、上記の実施例1において、第2誘電体層22を形成する形成 する工程において、第2水溶液として用いた上記の約0.5重量%のリン酸水溶液に 代えて、約0.5重量%の硫酸水溶液を用い、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、固体電解コンデンサDを作製した。なお、上記の硫酸水溶液は、硫酸イオンを含む第2水溶液の一例である。

[0100] (比較例5)

比較例5においては、上記の実施例1における第1誘電体層21を形成する工程を 省略すると共に、第2誘電体層22を形成する工程において、第2水溶液として、上記 の実施例4と同じ約0.5重量%の硫酸水溶液を用い、陽極酸化させる時間を約10 時間にし、それ以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、固体電解コンデンサX 5を作製した。すなわち、この比較例5の固体電解コンデンサX5においては、誘電体 層が第2誘電体層だけで構成されている。

- [0101] ここで、上記の実施例4の固体電解コンデンサDにおいて、陽極1の周囲を覆うようにして、第1誘電体層21と第2誘電体層22とからなる誘電体層2を形成した段階で、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)による測定を行い、その結果を図7に示した。なお、図7において、縦軸は陽極1及び誘電体層2における元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。このスパッタ時間は、固体電解コンデンサの厚み方向の位置に対応し、スパッタ時間1分当りのスパッタ深さは約1のmである。
- [0102] 図7に示すように、実施例4の固体電解コンデンサDの誘電体層2は、ニオブ(Nb) 及び酸素(O)を主成分とする酸化ニオブからなる。すなわち、誘電体層2は、ニオブ (Nb)と酸素(O)とを含有すると共に、ニオブ(Nb)又は酸素(O)のいずれか一方の元素を主成分とする酸化ニオブからなっている。
- [0103] また、この誘電体層2には、表面(陽極とは反対側の面)から順に3つの領域(i)、(ii) 及び(iii)が存在している。
- [0104] ここで、電解質層3が形成される誘電体層2の表面側の領域(i)は、約1nmの厚みを有し、ニオブ及び酸素を含有し、酸素を主成分とする酸化ニオブで構成されている。また、この領域(i)には、イオウ(S)が最大約2.5原子%含まれている一方、フッ素(F)は約0.5原子%以下となっている。この結果、この領域(i)は、上記の第2誘電体層22であると考えられる。また、この領域(i)においては、イオウ(S)の濃度が表面側

で高くなっており、陽極1側に向かって減少している。

- [0105] また、この領域(i)の内側(陽極1側)における領域(ii)は、約15nmの厚みを有し、 ニオブ及び酸素を含有し、酸素を主成分とする酸化ニオブで構成されている。また、 この領域(ii)のさらに内側における領域(iii)は、約11nmの厚みを有し、ニオブ及び 酸素を含有し、ニオブを主成分とする酸化ニオブで構成されている。
- [0106] そして、上記の領域(ii)及び(iii)の何れにもフッ素(F)が含まれている一方、イオウ(S)は含まれていない。このため、上記の領域(ii)及び(iii)は、上記の第1誘電体層21であると考えられる。また、上記の領域(ii)においては、フッ素(F)が深さ方向にほぼ一定の約0.5原子%の濃度で含まれている。一方、領域(iii)においては、領域(ii)側から陽極1側に向かってフッ素の濃度が増加している。このように、領域(ii)及び(iii)からなる第1誘電体層21全体としては、フッ素の濃度が、領域(i)側から陽極1側に向かって増加している。また、領域(iii)中には、最大で約1.8原子%のフッ素が含まれていることから、領域(iii)中には、フッ化ニオブが含まれていると考えられる。なお、陽極1の内部のフッ素(F)は、領域(ii)及び(iii)からなる第1誘電体層21から拡散したものと考えられる。
- [0107] 次に、上記の実施例4の固体電解コンデンサD及び比較例5の固体電解コンデンサX5について、上記の実施例1の場合と同様にして、熱処理後における漏れ電流及び約100kHzにおける等価直列抵抗(ESR)を測定した。そして、上記の実施例1の固体電解コンデンサAの測定結果を100とした数値で、上記の各固体電解コンデンサD、X5における漏れ電流及びESRの結果を下記の表4に示した。

「0108] 「表4]

	漏れ電流	ESR
固体電解コンデンサD	105	100
固体電解コンデンサ×4	1200	200
固体電解コンデンサA	100	100

[0109] 表4に示すように、比較例5の固体電解コンデンサX5においては、実施例1の固体 電解コンデンサAの約12倍の漏れ電流が生じていたのに対して、実施例4の固体電 解コンデンサDにおいては、上記の実施例1の固体電解コンデンサAと同様に、上記の比較例1~5の固体電解コンデンサX1~X5に比べて、漏れ電流が大きく低減されていた。この結果、誘電体層2の表面側に位置する第2誘電体層22にイオウを含んでいる場合も、第2誘電体層22にリンを含んでいる実施例1の固体電解コンデンサAと同様に、漏れ電流を低減する効果があることが分かった。

- [0110] また、実施例4の固体電解コンデンサDにおいては、上記の実施例1の固体電解コンデンサAと同様に、フッ素を含む誘電体層が形成されていない比較例2~5の固体電解コンデンサX2~X5よりもESRが小さくなっいた。
- [0111] なお、上記実施例1の固体電解コンデンサA及び実施例4の固体電解コンデンサDにおいては、第1誘電体層21及び第2誘電体層22が、ニオブを主成分とする酸化ニオブからなる領域(ii)と、酸素を主成分とする酸化ニオブからなる領域(i)及び(ii)とで構成されていたが、本発明の固体電解コンデンサはこれに限定されるものではなく、例えば、全ての領域が、酸素を主成分とする酸化ニオブから構成されていてもよく、或いは、領域(iii)が酸素を主成分とする酸化ニオブで構成されると共に、領域(i)及び(ii)がニオブを主成分とする酸化ニオブで構成されていてもよい。

図面の簡単な説明

[0112] [図1]本発明の一実施形態に係る固体電解コンデンサの断面構造図である。 [図2]本発明の実施例1における固体電解コンデンサの断面構造図である。 [図3]本発明の実施例1の固体電解コンデンサについて、ESCAによる測定結果を示す図である。

[図4]本発明の実施例1において、第2誘電体層を形成した後における誘電体層の 表面のSEM写真を示した図である。

[図5]本発明の比較例2において、第2誘電体層を形成した後における誘電体層の 表面のSEM写真を示した図である。

[図6]本発明の実施例1に係る固体電解コンデンサについて、漏れ電流を測定する 方法を示す模式図である。

[図7]本発明の実施例4の固体電解コンデンサについて、ESCAによる測定結果を示す図である。

符号の説明

[0113] 1 陽極

- 1a 陽極リード
- 2 誘電体層
- 21 第1誘電体層
- 22 第2誘電体層
- 3 電解質層
- 4 陰極
- 4a 第1導電層
- 4b 第2導電層
- 5 導電性接着剤層
- 6 陰極端子
- 7 陽極端子
- 8 モールド外装樹脂
- 100 固体電解コンデンサ

請求の範囲

[1] ニオブ又はニオブ合金からなる陽極と、

上記の陽極の上に形成され、ニオブと酸素とを含み、ニオブと酸素との何れかを主成分とする第1誘電体層と、

上記の第1誘電体層上に形成され、ニオブと酸素とに加えてリン又はイオウを含む 第2誘電体層と、

上記の第2誘電体層上に形成される陰極とを備えた固体電解コンデンサ。

- [2] 請求項1に記載の固体電解コンデンサにおいて、前記の第1誘電体層にフッ素が 含有されている。
- [3] 請求項2に記載の固体電解コンデンサにおいて、前記の第1誘電体層中に含有されるフッ素の濃度が、前記の陰極側から前記の陽極側に向かって増加している。
- [4] 請求項1に記載の固体電解コンデンサにおいて、前記の第2誘電体層と陰極との 間に電解質層が存在している。
- [5] ニオブ又はニオブ合金からなる陽極を第1水溶液中で陽極酸化させて、ニオブと酸素との何れかを主成分とする第1誘電体層を形成する工程と、

第1誘電体層が形成された陽極をリン酸イオン又は硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させて、第1誘電体層の上にニオブと酸素とに加えてリン又はイオウを含む第2誘電体層を形成する工程と、

上記の第2誘電体層の上に陰極を形成する工程とを備えた固体電解コンデンサの 製造方法。

- [6] 請求項5に記載の固体電解コンデンサの製造方法において、前記の第1水溶液が フッ素イオンを含んでいる。
- [7] ニオブ又はニオブ合金からなる陽極を第1水溶液中で陽極酸化させて、ニオブと酸素とを含み、ニオブと酸素との何れかを主成分とする第1誘電体層を形成する工程と

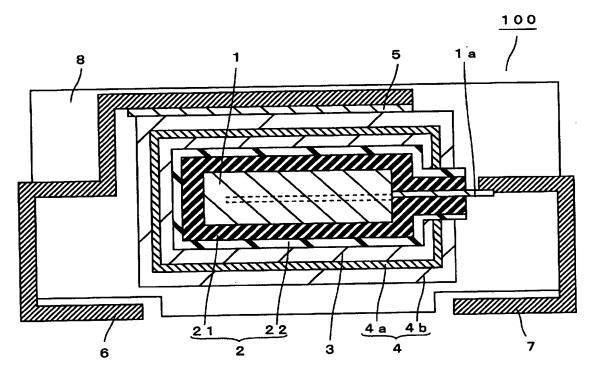
第1誘電体層が形成された陽極をリン酸イオン又は硫酸イオンを含む第2水溶液中で陽極酸化させて、第1誘電体層の上にニオブと酸素とに加えてリン又はイオウを含む第2誘電体層を形成する工程と、

上記の第2誘電体層の上に電解質層を形成する工程と、

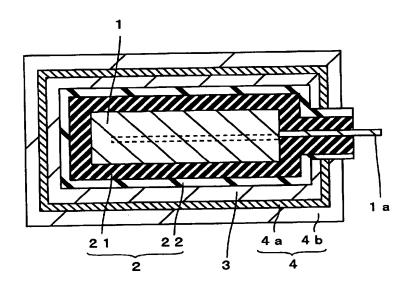
上記の電解質層の上に陰極を形成する工程とを備えた固体電解コンデンサの製造方法。

[8] 請求項7に記載の固体電解コンデンサの製造方法において、前記の第1水溶液がフッ素イオンを含んでいる。

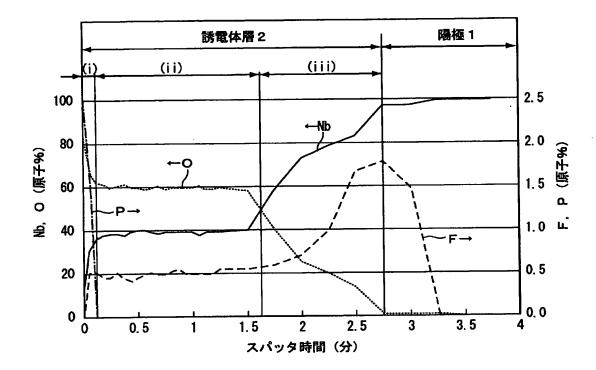
[図1]



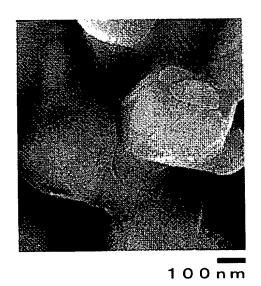
[図2]



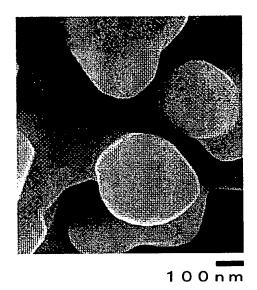
[図3]



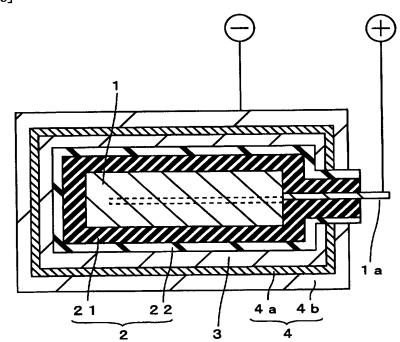
[図4]



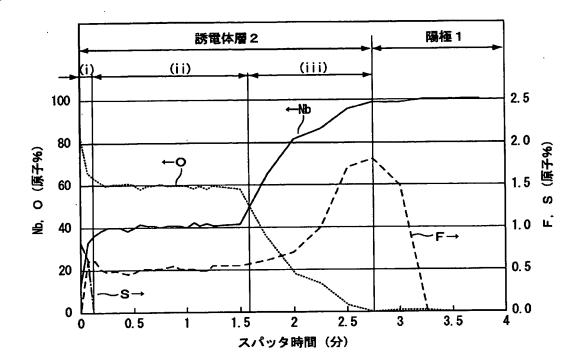
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

		FC1/012	004/019030
A. CLASSIFIC Int.Cl7	ATION OF SUBJECT MATTER H01G9/04, H01G9/07	•	
A	remational Potant Classification (IDC) arts both national	plassification and IPC	
	ernational Patent Classification (IPC) or to both national of		
B. FIELDS SEA	ARCHED entation searched (classification system followed by clas	sification symbols)	
Int.Cl ⁷	H01G9/04, H01G9/07	sinouon sy mooisy	
	earched other than minimum documentation to the extend	that such documents are included in th	e fields searched 1994–2005
		oku Jitsuyo Shinan Koho suyo Shinan Toroku Koho	1994-2005
Electronic data b	ase consulted during the international search (name of da	ta base and, where practicable, search to	erms used)
O DOCUMENT	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
	Citation of document, with indication, where app	rongiate of the relevant recessor	Relevant to claim No.
Category*		ectric Industrial	1,4,5,7
Y A	JP 2-277212 A (Matsushita Ele Co., Ltd.),	CULIC INQUSCLIAL	2,3,6,8
	13 November, 1990 (13.11.90), Claim 2 (Family: none)		
	· -		1 4 5 7
Y	JP 2003-158044 A (Showa Denko Kaisha), 30 May, 2003 (30.05.03), Claim 2 & US 2004-0149961 A & WO		1,4,5,7
Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date date and not in conflict with the application but cited to und		cation but cited to understand	
to be of particular relevance the principle or theory underlying the invention "E" earlier application or patent but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot		claimed invention cannot be	
filing date considered novel or cannot be considered to in		dered to involve an inventive	
cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive		step when the document is	
"O" document re "P" document p priority date	eferring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ublished prior to the international filing date but later than the e claimed	being obvious to a person skilled in the document member of the same patent	ne art
Date of the actual 23 Mar	al completion of the international search ch, 2005 (23.03.05)	Date of mailing of the international set 05 April, 2005 (05	arch report 0.04.05)
Name and maili	ng address of the ISA/	Authorized officer	
Japane	se Patent Office		
Facsimile No.		Telephone No.	

	はする分野の分類(国際特許分類(IPC))		
Int. Cl	. ' H01G 9/04, H01G 9/0	0.7	
B. 調査を行			
	カートラー ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・		
Int. Cl	.' H01G 9/04, H01G 9/0	0.7	
最小限資料以外	トの資料で調査を行った分野に含まれるもの		
	案公報 1922-1996年 用新案公報 1971-2005年		
日本国公開実	用新案公報 1971-2005年		
日本国登録実	用新案公報 1994-2005年 案登録公報 1996-2005年		
日本国美用制	条至欧公牧 1990-2005年		
国際調査で使用	目した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)	
C. 関連する			
引用文献の			関連する
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	:きは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP 2-277212 A(松下電	電器産業株式会社)	1, 4, 5, 7
	1990.11.13, 請求項2 (ス	ファミリーなし)	
A .			2, 3, 6, 8
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
			,
Y	JP 2003-158044 A		1, 4, 5, 7
	2003.5.30,請求項2 &		
	61 A & WO 02/1037	727 A1	
□ C欄の続	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリ 一に関する別	紙を参照。
* 引用文献	のカテゴリー	の日の後に公表された文献	
「A」特に関	連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表	された文献であって
もの		出願と矛盾するものではなく、? の理解のために引用するもの	発明の原理又は理論
	顧日前の出願または特許であるが、国際出願日 公表されたもの	の埋解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明
	主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考	えられるもの
日若し	くは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、	
文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの			
「D」日頭に 「P」国際出	よる開示、使用、展示等に言及する文献 願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	よって進歩性かないと考えられ 「&」同一パテントファミリー文献	9 BW
国際調査を完	了した日	国際調査報告の発送日	00.17
	23. 03. 2005	05. 4.	2005
国際調査機関	の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	5R 7924
日本	国特許庁(ISA/JP)	大澤 孝次	<u> </u>
	郵便番号100-8915	CONTEST OF COLUMN	ria (A)
東京:	都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3565